FB2 马氏体耐热钢在焊接热作用下奥氏体相变过程研究

李克俭[1] 蔡志鹏[1,2,3] 吴瑶[4] 潘际銮[1]

1 清华大学机械工程系 北京 100084
2 清华大学摩擦学国家重点实验室 北京 100084
3 先进核能协同创新中心 北京 100084
4 清华大学天津高端装备研究院 天津 300304

摘 要 借助光学显微镜、扫描电镜分析对比了 FB2 马氏体耐热钢在焊接热模拟前后的组织状态，认为 FB2 钢在快速加热条件（≥100 ℃/s）下的奥氏体相变是切变型的，表现出奥氏体记忆效应；而在慢速加热条件（≤5 ℃/s）下其奥氏体相变是扩散型的，该过程是受原子短程扩散控制的，并且无奥氏体记忆效应发生。FB2 钢在焊接过程中特殊的相变过程是其焊接热影响区呈现出“无粗晶区”的主要原因。结合已有的文献报道，初步提出了 B 元素改变 FB2 钢在加热过程中奥氏体相变类型的机理模型，进一步发展了现有的研究结果。

关键词 FB2 钢，焊接，切变型相变，奥氏体记忆效应，硼

中图分类号 TG401　　**文章编号** 0412—1961(200×)×—××—×

Research on Austenite Transformation of FB2 Heat-Resistant Steel during Welding Heating Process

LI Kejian[1], *CAI Zhipeng*[1,2,3], *WU Yao*[4], *PAN Jiluan*[1]

1 Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

2 State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China

3 Collaborative Innovation Center of Advanced Nuclear Energy Technology, Beijing 100084, China

4 Tsinghua University Research Institute for Advanced Equipment, Tianjin 300304, China

Correspondent：CAI Zhipeng, associate professor, Tel: (010)62789568
Email: czpdme@mail.tsinghua.edu.cn

Supported by the Science and Technology Research Program of Shanghai Science and Technology Committee (No. 13DZ1101502) and Tribology Science Fund of State Key Laboratory of Tribology of Tsinghua University (No. SKLT2015A02)

Manuscript received 2016-11-21, in revised form 2016-12-30

ABSTRACT The improvement of steam parameters in fossil power plants requires the development of new kinds of 9% Cr martensitic heat-resistant steels, among which FB2 steel is a 100×10^{-6} (mass fraction) boron containing steel. FB2 steel is mainly used for manufacturing components with thick walls operating at high temperatures above 600 ℃. In the alloy system of martensitic heat-resistant steel, boron plays an important role in suppressing type Ⅳ crack of weld joints by the formation of heat affected zone (HAZ) with no fine grains in the normalizing and intercritical zone, where there exhibit fine grains in conventional 9% Cr heat-resistant steels with no boron such as P91 steel. In the present study, the formation process of HAZ in FB2 steel was investigated. Optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) were used to compare the microstructures before and after thermal simulation, and it was concluded that the austenization of FB2 steel at rapid heating rates (≥100 ℃/s) took place by shear mechanism, demonstrating austenite memory effect. While at slow heating rates (≤ 5 ℃

上海市科学技术委员会科研计划项目 13DZ1101502 和清华大学摩擦学国家重点实验室自主项目 SKLT2015A02 资助

收稿日期 2016-11-21 定稿日期 2016-12-30

作者简介 李克俭，男，汉族，1989 年生，博士

通讯作者 蔡志鹏，E-mail: czpdme@mail.tsinghua.edu.cn，主要从事火电高温构件的焊接冶金及焊接结构研究

DOI 10.11900/0412.1961.2016.00521

/s) the austenization was by atom short range diffusion mechanism, without austenite memory effect. The special phase transformation of austenization is the main cause for the formation of HAZ with no coarsened grain in the overheated zone. Based on the previous results reported by other researchers, a preliminary model was proposed to describe how boron atoms change the austenite transformation type of FB2 steel during heating process, which developed the previous ideas about the phenomenon.

KEY WORDS FB2 steel, welding, martensitic transformation, austenite memory effect, boron

为适应火电高参数、大型化的发展趋势，多种新型马氏体耐热钢被相继开发出来[1]，其中在合金体系中加入微量 B 元素（100 ×10^{-6} 左右）可以有效延缓 $M_{23}C_6$ 型析出物的粗化速率，显著提高马氏体耐热钢的蠕变寿命，使其满足在 620 ℃服役的要求[2-4]。除此之外，B 元素还能改变马氏体耐热钢焊接热影响区（HAZ）的组织，防止由Ⅳ型裂纹导致焊接接头过早失效问题的出现[5, 6]，而对不含 B 的常规马氏体耐热钢（如 P91）或者 B 含量更少的马氏体耐热钢（如 P92）焊接接头来说，Ⅳ型裂纹是焊接接头过早失效的主要原因[7, 8]。

针对 B 元素改变马氏体耐热钢 HAZ 组织特点的机理，诸多学者开展了相关研究，其中以日本学者 Shirane[9]和印度学者 Das[10, 11]的研究最具有代表性。Shirane 认为 B 元素改变了马氏体耐热钢在焊接过程中的奥氏体相变类型，奥氏体相变为切变型相变而非传统马氏体耐热钢的扩散型相变，并借助高温激光扫描共聚焦显微镜（LSCM）证实了这一结论，但未就 B 元素改变奥氏体相变类型的机理展开进一步讨论。Das 则认为 B 元素提高了位于马氏体板条界处 $M_{23}C_6$ 型析出物的稳定性，使其在焊接高温下依旧能够稳定存在，有效钉扎晶界和板条界，奥氏体相变被限制在原有马氏体板条内部进行，该相变过程是受原子扩散控制的。

在众多马氏体耐热钢中，FB2 钢是一种新型 9% Cr 马氏体耐热钢，其主合金元素为 Cr、Mo、Co、V、Nb，此外还有约为 100×10^{-6} 的 B。FB2 钢具有优良的锻造性能，主要用来制造在 620 ℃服役的火电厚壁构件，除 FB2 钢锻件本身的服役性能外，锻件的焊接性能以及焊接接头的服役性能也备受关注。本工作发现 FB2 钢 HAZ 不同于常规 9% Cr 马氏体耐热钢 HAZ 的组织，并通过焊接热模拟实验系统研究加热参数对 FB2 钢奥氏体相变类型的影响；结合前人的研究成果，初步提出了 B 元素改变 9% Cr 马氏体耐热钢奥氏体相变类型的机理。

1 实验方法

用于实际焊接接头实验的样品取自以多层多道深窄间隙埋弧焊方式连接的 FB2 钢焊接接头（FB2 钢成分(质量分数，%，下同)为：C 0.12~0.15，Si≤0.10，Mn 0.30~0.50，P≤0.010，S≤0.005，Cr 9.00~9.40，Mo 1.40~1.60，Ni 0.10~0.20，Co 0.90~1.30，V 0.15~0.25，Al≤0.010，N 0.015~0.030，Nb 0.04~0.06，B 0.008~0.011，Cu≤0.15，As≤0.020，Sb≤0.0015，Sn≤0.015，Fe 余量；焊材成分：C 0.09~0.13，Si 0.15~0.25，Mn 0.45~0.58，P≤0.003，S≤0.005，Cr 8.7~9.5，Mo 0.95~1.05，Ni 0.35~0.50，V 0.25~0.30，Al≤0.010，N 0.02~0.04，Nb 0.015~0.025，Cu≤0.01，As≤0.01，Sb≤0.002，Sn≤0.003, Fe 余量。该焊接接头的剖面（沿垂直于焊缝横向的纵截面剖开）及具体取样方式见图 1。取自实际焊接接头的样品包含焊缝、HAZ 和 FB2 母材 3 个区域。样品经机械磨抛后在室温下用 Villela 试剂（1 g $C_6H_3O_3N_7$+5 mL HCl+100 mL C_2H_5OH）中腐蚀 30 s 备用。采用 CX14 型光学显微镜（OM）观察样品组织形貌，之后用图像处理软件 ImageProPlus6.0（IPP6.0）对焊接接头的金相照片进行分析，以得到不同区域的晶粒尺寸。

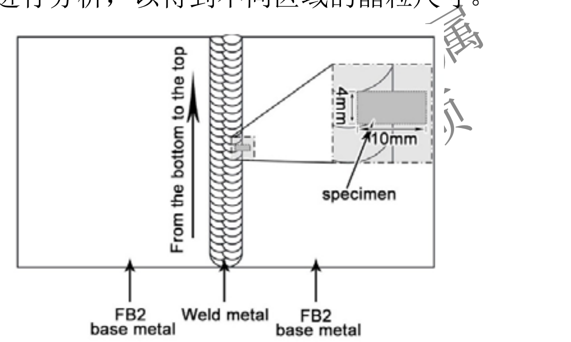


图 1 焊接接头垂直于焊缝横向的纵截面图和取样示意图

Fig.1 Schematic of cross-section of the weld joint and sampling method for microstructure observation

为明确热影响区各区域的组织与焊接热循环峰值温度的对应关系，在 DIL 805A 型膨胀仪上进行焊接热模拟实验。实验所用试样全部取自未受焊接热影响的 FB2 母材，试样尺寸为 10 mm×4 mm×4 mm，热模拟参数详见表 1。采用“准原位”的方法对比观察热模拟前后的组织状态：在热模拟前用显微硬度计随机在试样某位置制作压痕作为标记，并用 OM 记录被标记处的金相组织；在热模拟结束后试样不经任何处理再次在 OM 下拍摄被标记位置处的金相组织，并与热模拟前的金相组织进行对比。为防止热模拟过程中试样表面发生氧化影响对比观察，在热模拟加热过程中始终保持膨胀仪实验腔内的压强在 0.02 Pa 以下，冷却过程用高纯 N_2 冷却，冷却速率为 100 ℃/s。经电解腐蚀的试样采用 TESCAN LYRA3 扫描电镜观察在热模拟前后的组织变化情况，电解腐蚀的腐蚀剂为 10 g $H_2C_2O_4$+90 mL H_2O，室温腐蚀 10 s，电压和电流分别为 5 V 和 1 A。

表 1 热模拟实验的热循环参数

Table 1 Thermal cycle parameters of thermal simulation (“×” means thermal simulations with corresponding parameters were not carried out, and “√” means thermal simulations with corresponding parameters were carried out)

heating rate (R_h)	holding time(t_H) at peak temperatrue	peak temperature (T_p)		
		960 ℃	1000 ℃	1250 ℃
1 ℃/s	0.5 s	×	√	×
5 ℃/s	0.5 s	×	√	×
100 ℃/s	0.5 s	√	√	√
	30 s	√	√	×

材料的相变类型会通过相变过程中材料表面的形貌变化有所体现，本工作中使用 VL2000DX-SVF17SP 型高温 LSCM 记录 FB2 钢试样在相变过程中表面的变化情况。所用试样为上下端面为直径 7 mm、高 4 mm 的圆柱体，两个端面均磨平并尽可能保证平行度，待观察的端面经反复机械抛光后将表面的划痕去掉以尽可能降低制样过程给试样表面带来的应变。受设备使用条件限制，加热和降温速率最高只能选为 5 ℃/s，无法观察在更高加热速率条件下试样表面的变化情况；加热过程中记录试样被抛光端面的形貌变化情况，图像采集的帧率为 5 frames/s。

2 实验结果



2.1 OM 观察

图 2 为 FB2 钢焊接接头的 OM 像。从图 2a 可以看出，FB2 钢焊接 HAZ 宽度在 2 mm 左右，其形貌呈现明显差异的两部分，对应图 2a 中被虚线隔开的区域Ⅰ和区域Ⅱ（放大后对应图 2b 和 c）,这两部分区域的宽度分别约为 1 mm。用 IPP6.0 图像分析软件测量区域Ⅰ、区域Ⅱ和母材 3 个区域原奥氏体晶粒尺寸的大小，得到 3 个区域的等效晶粒直径 D_{eq}（与金相照片中原奥氏体晶粒所占面积相等的圆的直径）分别为 36、89 和 93 mm，即最靠近焊缝的区域Ⅰ晶粒最细，区域Ⅱ的晶粒尺寸与未受热作用影响的母材相当。

根据焊接过程中所受焊接热作用峰值温度的高低，常规 9% Cr 马氏体耐热钢（如 T/P91）焊接热影响区可细分为[12]过热区、正火区、两相区和回火区，其中过热区由于所受热作用峰值温度最高（远高于非平衡加热条件下马氏体完全转变为奥氏体的临界温度 Ac_3），奥氏体晶粒长大最为显著，在冷却后该区域会保留粗大的原奥氏体晶粒，故又被称为粗晶区；正火区在焊接过程中由于所受焊接热作用峰值温度较低（稍高于 Ac_3），奥氏体晶粒长大倾向不如过热区明显，另外尚未完全溶解的析出物对原奥氏体晶界的钉扎作用也限制了奥氏体晶粒的长大，故该区域在冷却后以细小的原奥氏体晶粒为主，故被称为细晶区；两相区中的组织仅有部分在焊接过程中发生了奥氏体化，冷却后形成未回火马氏体，此外还保留了部分过回火马氏体；回火区在焊接过程中不发生相变，与母材类似。故常规 9% Cr 马氏体耐热钢的焊接 HAZ 从焊缝向母材方向依次为粗晶区、细晶区、两相区和回火区，这样的晶粒尺寸分布与 FB2 钢焊接 HAZ 晶粒尺寸分布完全不同：从相对位置来看，FB2 钢焊接 HAZ 在过热区位置以细晶为主，而正火区（可能还包含两相区）位置的晶粒尺寸则与母材接近（或者相同）。FB2 钢表现出的“无粗晶”的组织特点可能与其在焊接过程中特定的相变过程相关，可通过焊接热模拟实验进一步明确焊接峰值温度与组织形态的对应关系。

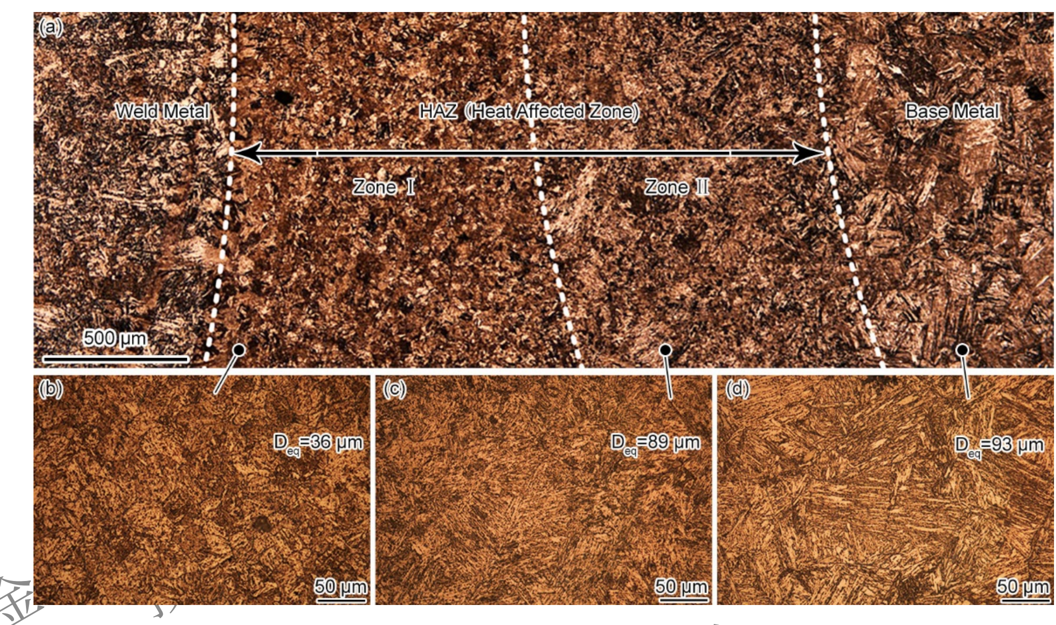


图 2 FB2 钢焊接 HAZ 的 OM 像

Fig.2 OM images of HAZ in FB2 steel (HAZ - heat affected zone, D_{eq} – equivalent diameter, the diameter of a circle occupying the same area with prior austenite grain in metallograph)

(a) macro metallograph of HAZ, (b) micro metallograph of zone I in HAZ, (c) micro metallograph of zone II in HAZ, (d) micro metallograph of base metal

2.2 热模拟实验

图 3 记录了当峰值温度停留时间 t_H = 0.5 s 时不同峰值温度 T_p 和加热速率 R_h 下试样的膨胀量随温度的变化情况。可以看出，Ac_3 随加热速率的提高而增加：加热速率为 1 ℃/s、5 ℃/s 和 100 ℃/s 时，对应的 Ac_3 分别为 890 ℃、907 ℃和 960 ℃。故当加热速率为 100 ℃/s 时，T_p 为 1000 ℃的热模拟试样的组织与正火区组织对应，T_p 为 1250 ℃的热模拟试样的组织与过热区组织对应；在较低 R_h 条件（5 ℃/s 和 1 ℃/s）下，虽然 Ac_3 有所下降，但 1000 ℃依旧可以认为在正火温度区间内。

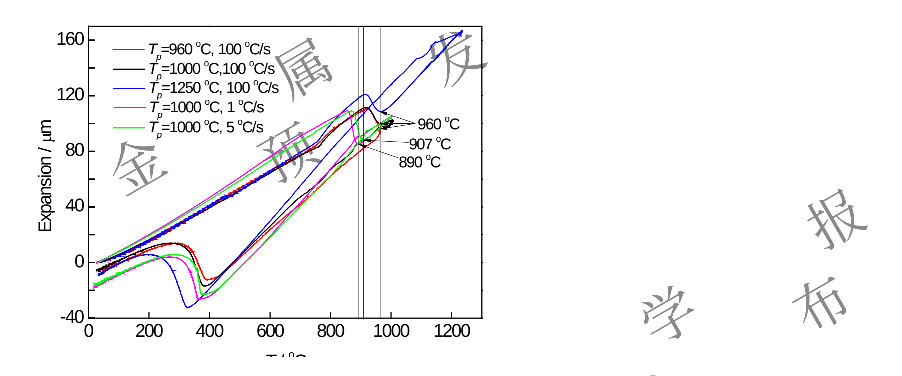


图 3 不同热模拟条件下试样的膨胀量随温度变化曲线

Fig.3 Variation of expansion with temperature under different thermal simulation conditions

从图 3 还可看出，不同加热条件下马氏体相变起始温度 M_s 也不同，关于产生差异的原因会在后续部分进行阐述。

对比图 4a 和 b 可以看出，当 R_h =100 ℃/s，t_H =0.5 s，T_p =1000 ℃（对应正火区的加热条件）时，FB2 钢在热模拟前后的显微组织并没有发生肉眼可见的改变，同一位置处的马氏体板条、原奥氏体晶粒等组织特征在热模拟前后均保持一致；但是当 R_h =100 ℃/s，t_H =0.5 s，T_p =1250 ℃（对应过热区的受热条件）时，相比于热模拟前的金相组织，热模拟后的金相组织发生了明显的改变（见图 4c 和 d）：热模拟前典型的回火马氏体组织在热模拟后全然不见，取而代之的是诸多深色的针状物，这些针状物可能是在加热过程中原奥氏体晶界移动或者晶界在热作用下发生热腐蚀形成的。从上述实验结果可以初步得到如下结论：正火区

加热条件不能使 FB2 钢的组织发生明显改变，而过热区加热条件可以使 FB2 钢的组织发生明显的改变，这个结果与实际焊接接头的热影响区组织分布特点一致。

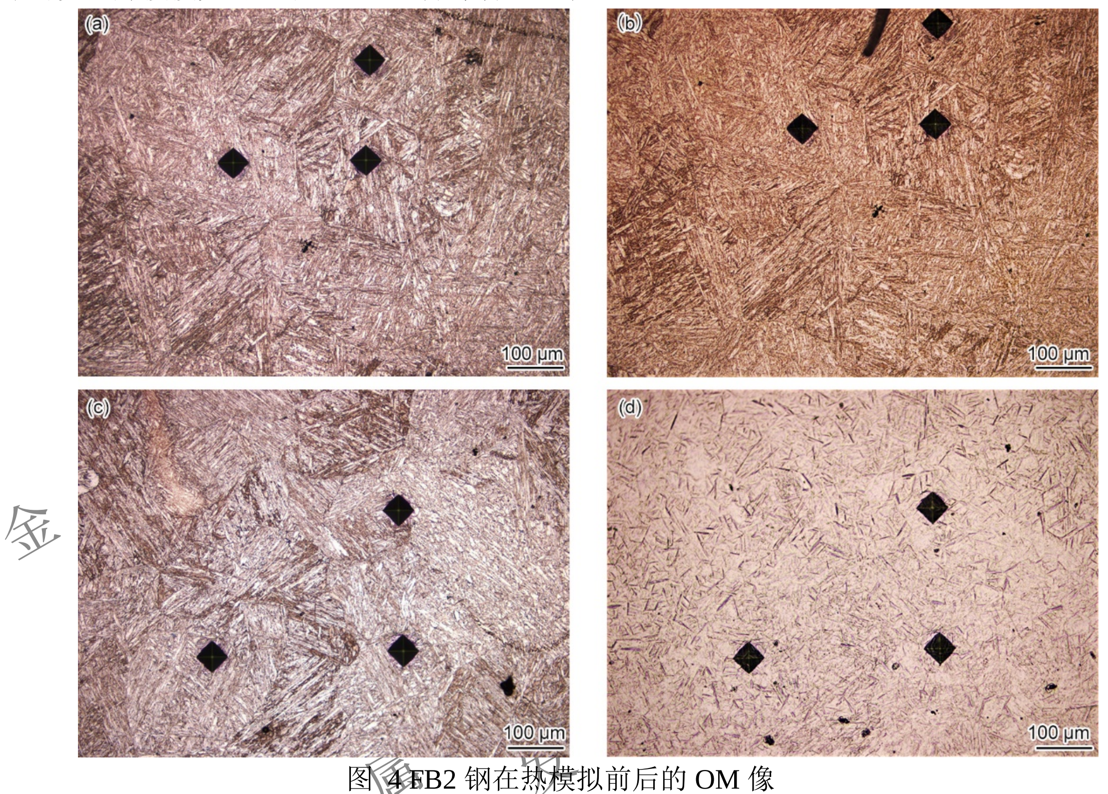


图 4 FB2 钢在热模拟前后的 OM 像

Fig.4 OM images of FB2 steel before (a, c) and after (b, d) thermal simulation

(a, b) R_h = 100 ℃/s, T_p = 1000 ℃, t_H = 0.5 s, (c, d) R_h = 100 ℃/s, T_p = 1250 ℃, t_H = 0.5 s

由于图 4 中热模拟后的试样未经回火和再次腐蚀，所以图 4b 和 d 中的金相照片可能并不能完全反应真实的组织状态，因此又对其进行了 680 ℃、2 h 回火处理并重新腐蚀。由于回火磨抛后原有的硬度压痕会消失，故无法对比同一位置处组织的变化，可以通过晶粒尺寸来判断基体组织是否发生了变化。图 5 为回火处理后的组织，可见其基体全部为回火马氏体。在 T_p =1000 ℃的试样中(图 5a)可以清楚地看到原奥氏体晶界（如红色虚线所示），原奥氏体晶粒内部全部为马氏体板条，板条界和原奥氏体晶界点缀有大量的析出物，其原奥氏体晶粒十分粗大，可进一步推测原有的原奥氏体晶粒并未发生细化，而是在热模拟后得以保留，红色虚线内的原奥氏体晶界即为热模拟前基体中的原奥氏体晶界。然而在 T_p=1250 ℃的试样中(图 5b)晶粒则发生了明显的细化，其平均尺寸不足 50 μm，与图 2b 中的晶粒尺寸较为一致。对回火后的组织观察可进一步证实如下结论：正火区加热条件不改变 FB2 钢最终的组织状态，而过热区加热条件则可显著细化晶粒。这也确认了实际焊接接头 HAZ 中发生晶粒细化的区域为过热区、晶粒尺寸与母材相当的区域为正火区这一结论。这种正火区原奥氏体晶粒与原始母材保持一致的现象被称为奥氏体记忆效应[13]。

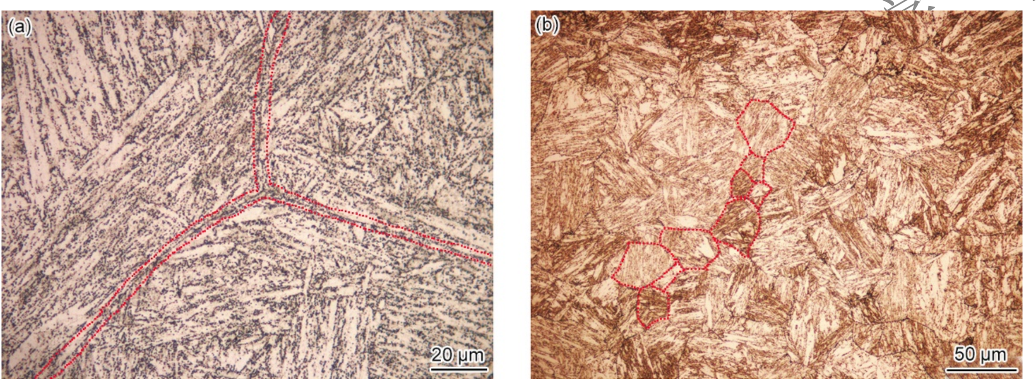
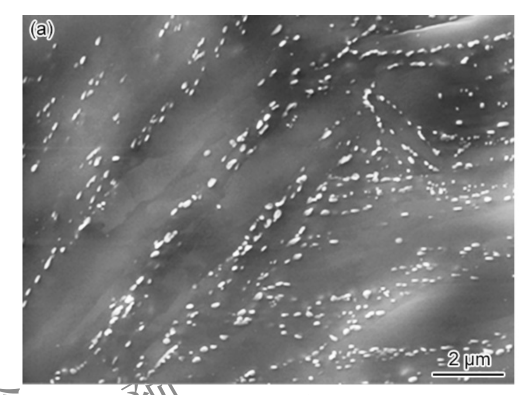


图 5 FB2 钢在不同条件热模拟并回火（680 ℃×2h）后的 OM 像

Fig.5 OM images of FB2 steel after different thermal simulations and tempered for 2 h at 680 ℃

(a) R_h = 100 ℃/s, t_H = 0.5 s, T_p = 1000 ℃, (b) R_h = 100 ℃/s, t_H = 0.5 s, T_p = 1250 ℃

图 6 为 FB2 钢同一位置在热模拟前后的 SEM 像，可见在热模拟后原有的马氏体板条得以保留，虽然位于板条界处的析出物发生了部分溶解，但析出物的数量依旧可观，说明析出物有较高的热稳定性。此外，对比图 6a 和 b 还可以发现热模拟后的马氏体板条内部无析出物区域出现了较多的“笔直”界面，如图 6b 中箭头所示；在马氏体板条界处析出物周围还可以看到诸多围绕着析出物的“环形”界面，如图 7 中箭头所示。



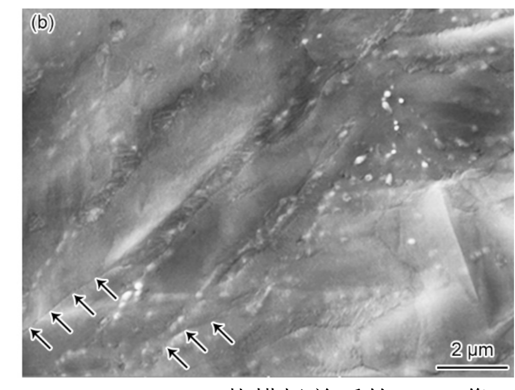


图 6 FB2 钢同一位置在 R_h =100 ℃/s, t_H =0.5 s, T_p =1000 ℃热模拟前后的 SEM 像

Fig.6 SEM images of the same location in FB2 steel before (a) and after (b) thermal simulation with R_h =100 ℃/s, t_H =0.5 s, T_p =1000 ℃

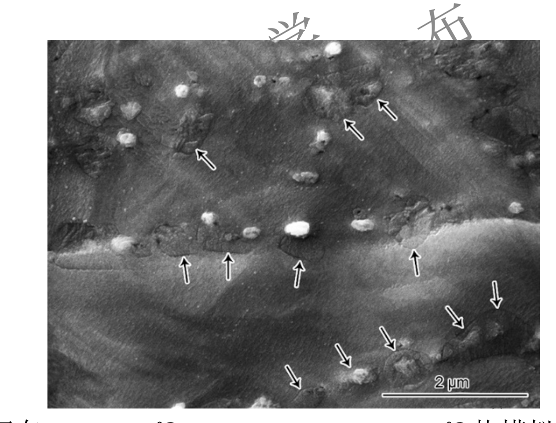




图 7 FB2 钢在 R_h =100 ℃/s, t_H =0.5 s, T_p =1000 ℃热模拟后的 SEM 像

Fig.7 SEM image of FB2 steel after thermal simulation with parameters R_h =100 ℃/s, t_H =0.5 s, T_p =1000 ℃ (The arrows show the cylindrical interface surrounding partially melted precipitates)

当热模拟条件为 R_h =100 ℃/s, t_H =0.5 s, T_p =1000 ℃时，FB2 钢在热模拟前后的组织特征差别不大，如图 4a 和 b 所示，但如果将 R_h 降低或者进一步延长 t_H，FB2 钢的组织则会呈现出一些有别于其原始状态的特征。图 8a 为经 R_h =5 ℃/s, t_H =0.5 s, T_p =1000 ℃热模拟并回火后的显微组织，可见原始母材中的原奥氏体晶界依旧存在，如红色虚线所示；此外，在原始母材的原奥氏体晶粒区域内部还可以看到诸多因基体发生重结晶而形成的细小的等轴晶，如局部放大图所示，这些细小的等轴晶尺寸在 10 μm 左右。在快速加热条件（R_h =100 ℃/s）下，将峰值温度停留时间 t_H 延长至 30s，冷却后回火处理同样可以看到原始母材中的原奥氏体晶粒（如图 8b 所示），虽然基体中细小的等轴晶不如图 8a 中那么明显，但马氏体板条特征出现弱化，且局部出现了等轴晶，如椭圆内部区域所示。上述实验结果说明，慢速加热或者延长 t_H 可以改变最终的组织状态。由于所有热模拟实验的冷却条件均一致，故可能是加热过程中的相变过程不同导致了最终组织状态的差异。

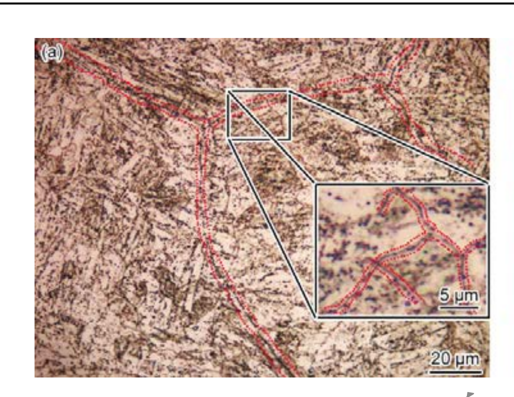




图 8 FB2 钢在不同条件热模拟并回火（680 ℃×2h）后的 OM 像

Fig.8 OM images of FB2 steel after thermal simulation and tempered for 2 h at 680 ℃

(a) T_p =1000 ℃, R_h =5 ℃/s, t_H =0.5 s, (b) T_p =1000 ℃, R_h =100 ℃/s, t_H =30 s

3 分析讨论

3.1 FB2 钢在快速加热条件下的奥氏体相变过程分析

以 P91 钢为例，焊接加热过程中 HAZ 发生的奥氏体相变是以原子扩散方式完成的，HAZ 包含典型的粗晶区、细晶区，而 FB2 钢焊接接头的 HAZ 则表现出了异于 P91 钢焊接 HAZ 的组织特征，并且焊接热模拟的实验结果也进一步证实了 FB2 钢在焊接过程中会有奥氏体记忆效应产生。从已有文献和较为普遍接受的理论[9,14~16]来看，有两种可能的方式可产生奥氏体记忆效应：一种方式是奥氏体以马氏体板条界处的残余奥氏体为形核核心并长大，恢复为原有奥氏体晶粒的形貌，即产生了奥氏体记忆效应，该过程是受原子扩散主导的，属于扩散型相变，这种以残余奥氏体为核心并长大的奥氏体重建过程在含有约 3.1%残余奥氏体的 P92 钢中曾被报导[9]；另一种方式在马氏体时效钢中较为常见，这类钢通常依靠基体中的奥氏体来提高其韧性，而其基体中的奥氏体是由马氏体在回火处理过程中发生逆转变形成的，该相变过程属于无原子扩散的切变型相变[14~16]。

FB2 钢经过正火和高温回火处理后的供货态组织中残余奥氏体的含量极低，故其实现奥氏体记忆效应显然不是以残余奥氏体形核长大机制实现的；而可能与马氏体时效钢在回火过程中形成奥氏体的机理有相通之处。

Apple[17]在研究 Fe-Ni-C 合金的奥氏体化过程时发现，以切变方式形成的奥氏体边缘较为齐整，以扩散方式形成的奥氏体边缘则较为圆润。以此为出发点，FB2 钢在快速加热条件下产生于马氏体板条内部的“笔直”界面（见图 6b）表明板条内部的奥氏体化过程可能为切变型；另一方面，马氏体板条内部的析出物数量相比于板条界较少，所以析出物对切变型相变的阻碍作用较小，有利于切变型相变的发生[17]。在原奥氏体晶界和马氏体板条界处奥氏体围绕析出物形核并长大，形成圆环状界面，如图 7 所示，结合 Apple 的结论，这些奥氏体应该是以原子扩散方式形成的。上述过程可以用图 9a 表示：在马氏体板条界处奥氏体围绕 $M_{23}C_6$ 形核长大；在马氏体板条内部，奥氏体以切变方式形成，并保留有较高的位错密度，高位错密度的奥氏体能量高于界面处围绕析出物生成的奥氏体[18]，见图 9a 的能量分布示意图。如继续升高峰值温度 T_p（例如 1250 ℃）或者延长峰值温度停留时间 t_H（例如 30 s），系统会向着能量降低的方向发展，即板条界处的低能量奥氏体会向板条内部生长吞噬板条内部高能量奥氏体，如图 9b 所示。随保温时间的延长或者温度的升高，板条状奥氏体最终实现碎化，碎化后的基体呈现出等轴晶形貌，基体中的位错密度大大下降，位于界面处的析出物大部分溶解甚至消失，如图 9c 所示。需要指出的是，板条状奥氏体碎化的过程是受原子扩散控制的[18]。

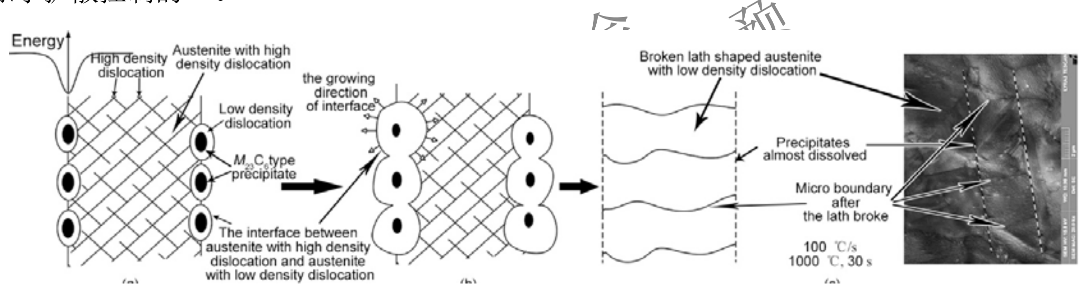


图 9 FB2 钢在 R_h=100℃/s，T_p=1000℃，t_H=30s 条件下的奥氏体化过程

Fig.9 The illustration of FB2 steel austenization process with thermal simulation parameters R_h=100℃/s, T_p=1000℃, t_H=30s

3.2 FB2 钢在慢速加热条件下的奥氏体化相变过程分析

在慢速加热条件（R_h=5 ℃/s 或者 1 ℃/s）下，虽然母材中原有的原奥氏体晶界依旧存在，但在晶内出现了大量的等轴晶，如图 8a 所示。考虑到相同 T_p、t_H 并快速加热试样的奥氏体化过程主要以切变方式完成，表现出奥氏体记忆效应，故可初步推断慢速加热条件下的奥氏体化过程是不同于快速加热过程的，即以非切变方式（扩散方式）完成奥氏体化过程。本研究中开展的高温 LSCM 实验结果可为判断 FB2 钢在慢速加热条件下的奥氏体相变类型提供直接证据。

图 10 为表面经机械抛光处理的 FB2 钢试样在 R_h=5 ℃/s 时表面形貌的变化情况，可见随着温度的升高，试样表面逐渐出现了一些突起，如图 10a~c 中箭头所示，表明这些区域发生了奥氏体相变，结合 Apple 的研究结果，可以判断该奥氏体相变是受原子扩散控制的；随着温度的进一步升高，这些离散的奥氏体相变区逐渐扩大并连接成片，如图 10d~f 所示。在整个奥氏体相变过程中，并未观察到表征切变型相变的表面浮凸这一形貌特征，所以 FB2 钢在慢速加热条件下的奥氏体相变是扩散型的。需要作出说明的是，虽然在慢速加热条件下的奥氏体相变是扩散型的，但在热模拟后的试样中依旧可以观察到热模拟前的原奥氏体晶界，这是因为自由 B 原子提高了晶界处 $M_{23}C_6$ 的稳定性，使其在该热模拟条件下不能完全溶解；在后续回火过程中，这些未完全溶解的 $M_{23}C_6$ 会作为析出物形核长大的核心，在原有的原奥氏体晶界处重新析出，所以试样经腐蚀后会观察到被 $M_{23}C_6$ 点缀的原奥氏体晶界。

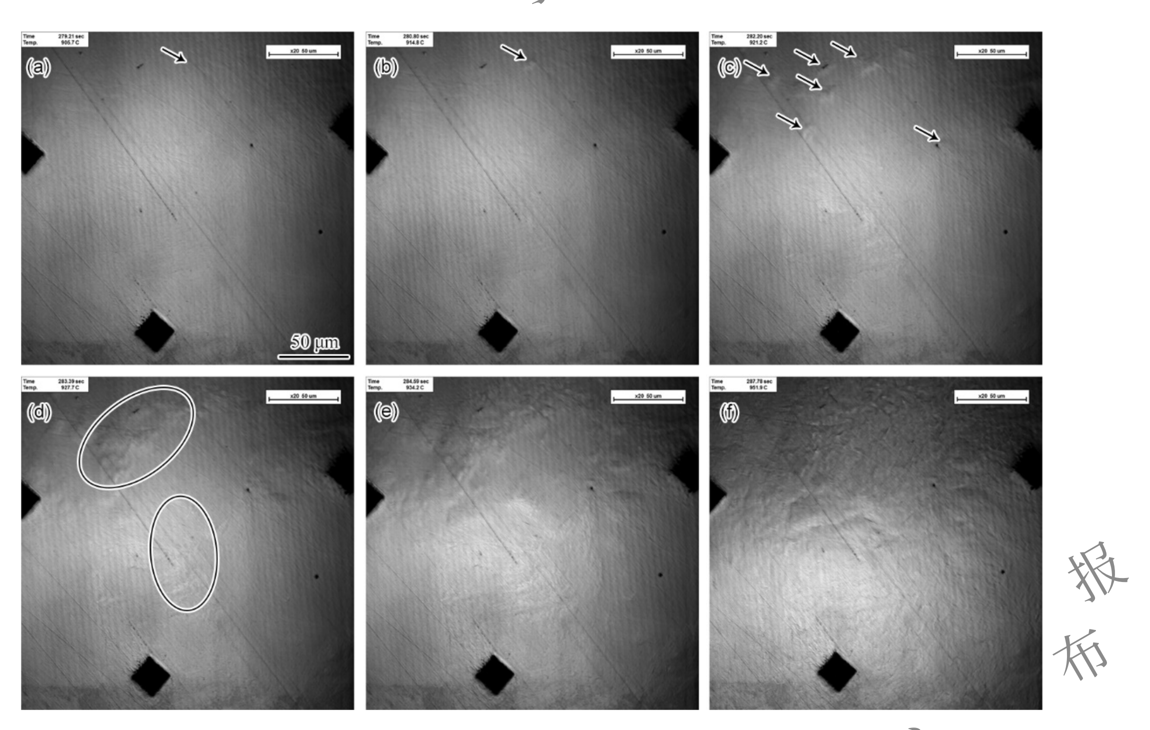


图 10 高温 LSCM 观察 FB2 钢在 5 ℃/s 加热速率下的形貌变化

Fig.10 Morphologies of FB2 steel with heating rate 5 ℃/s obtained by high temperature LSCM (The arrows show the position where austenite transformation took place)

(a) 279.21 s, 905.7 ℃, (b) 280.60 s, 914.8 ℃, (c) 281.8 s, 921.2 ℃, (d) 283 s, 927.7 ℃, (e) 284.19 s, 934.2 ℃, (f) 287.78 s, 951.9 ℃

从前面的分析可知，FB2 钢在快速加热（R_h =100 ℃/s）条件下的奥氏体化过程是切变型相变过程，慢速加热（R_h =5 ℃/s）条件下为扩散型相变过程，加热过程中不同的相变过程可能也会对后续冷却过程的组织转变产生影响。

从马氏体相变热力学角度考虑，发生马氏体相变的条件是相变动力大于相变阻力，以实现系统自由能的降低。图 11 定性地给出了马氏体 M、α-Fe 和 γ-Fe 的自由焓与温度的关系，当 γ-Fe 与 M 的自由焓相等

时，γ-Fe 开始向 M 转变，此时对应的温度为马氏体起始转变点 M_s，可以看出，只有当温度低于 M_s 时，马氏体相变才会发生。在温度 T_1（奥氏体可自发向马氏体转变的某一温度）时，γ-Fe 发生马氏体相变的自由焓之差$\Delta G^{\gamma\to M}$由$\Delta G^{\gamma\to\alpha}$和$\Delta G^{\alpha\to M}$两部分组成，即

$$\Delta G^{\gamma\to M}=\Delta G^{\gamma\to\alpha}+\Delta G^{\alpha\to M} \tag{1}$$

其中$\Delta G^{\gamma\to\alpha}$为马氏体相变的动力，$\Delta G^{\alpha\to M}$为马氏体相变的阻力。相变阻力项$\Delta G^{\alpha\to M}$又包括应变能 N_v，位错形成能 N_d，板条界面能 N_i 和相变潜热 Q_f[19]。在相变动力项$\Delta G^{\gamma\to\alpha}$不变的前提下，如果奥氏体中含有较高密度的位错，那么在相变阻力项$\Delta G^{\alpha\to M}$中位错形成能 N_d 为零或者极低，也就是发生马氏体相变的阻力变小，马氏体相变在较小的过冷度下就可以发生，此时 M_s 点较高；反之 M_s 点较低。对 FB2 钢而言，在快速加热条件下奥氏体化以切变型相变完成，奥氏体中保留了较高密度的位错，在此加热速率下继续升高温度或者延长峰值温度停留时间，位错密度会逐渐降低；在慢速加热条件下，位错密度也会随着原子的扩散而降低。由于无法测量高温下奥氏体中的位错密度，故此处以奥氏体记忆效应的强弱来定性衡量高温下奥氏体中位错密度的高低。FB2 钢在不同加热条件下奥氏体中位错密度的高低与对应的 M_s 点见表 2，可见奥氏体中的位错密度与 M_s 呈现良好的正相关关系；M_s 点的差异也可以间接地证明快速加热条件下形成的奥氏体具有较高的位错密度这一观点。

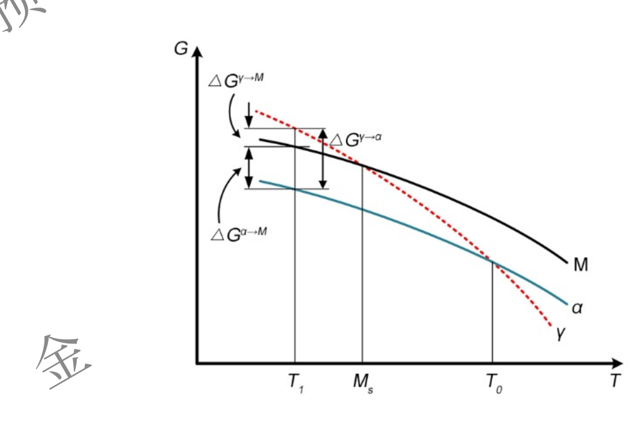


图 11 马氏体、α-Fe 以及 γ -Fe 的自由焓与温度的关系

Fig.11 Variation of free enthalpy of martensite, α ferrite and austenite with temperature

(T_1 - a certain temperature at which austenite can transform to martensite spontaneously, M_s - martensite transformation starting temperature, T_0 - the temperature at which α-Fe and γ-Fe have the same free enthalpy, M - martensite, $\Delta G^{\alpha\to M}$ - the free enthalpy difference between α-Fe and martensite, $\Delta G^{\gamma\to M}$ - the free enthalpy difference between γ-Fe and martensite, $\Delta G^{\gamma\to\alpha}$ - the free enthalpy difference between γ-Fe and α-Fe)

表 2 FB2 钢在不同加热条件下奥氏体的位错密度与对应的 M_s

Table 2 Correspondence between M_s and dislocation density in austenite at different thermal conditions

Peak temperature / ℃	Heating rate / ℃·s^{-1}	Dislocation density in austenite	M_s / ℃
960	100	+ + + + +	391
1000	100	+ + + +	381
1000	5	+ + +	373
1000	1	+ +	364
1250	100	+	326

Note: + is an index that shows how high the dislocation density is in austenite, in other words the more +, the higher dislocation density

3.3 B 元素影响 FB2 钢奥氏体相变过程的机理探讨

Apple[17]指出，如果某一扩散型相变是以原子短程扩散的方式完成的，那么该相变在一定的条件下是有可能转变为无原子扩散的切变型相变的。FB2 钢奥氏体化相变类型随加热速率的改变极有可能是加热速率改变了原子扩散行为导致的。

Karlyn[20]在研究 Cu-Zn 合金系的相变时提出了区别原子短程扩散和长程扩散的判据，并指出该判据同样适用于其他合金体系，该判据的表达形式为：

$$\dot{R} > 10^8 cm^{-1} \times D \quad (2)$$

其中$\dot{R}$为新形成相的相界面推进速率，D为某一溶质原子在母相中的扩散系数。当上述关系满足时，相变过程中原子扩散为短程扩散；反之则为长程扩散。

FB2 钢主要的合金元素为 Cr、Mo、V、Nb，其中 Mo 和部分 Cr 以固溶原子的形式存在于基体中，而 V、Nb 和 C 则主要以析出相的形式存在，所以认为在扩散相变过程中主要的扩散原子为 Mo 和 Cr。Mo 和 Cr 均为铁素体化元素，在奥氏体化过程中，发生奥氏体化的区域中的 Mo 和 Cr 原子会从奥氏体进入周围未发生相变的马氏体中，所以这里将奥氏体看作是母相。相关文献报导[21]，在温度为 908 ℃（5 ℃/s 加热时对应的 Ac_3）时，Mo 和 Cr 原子在简单合金化的 γ-Fe 中的扩散系数分别为$1 \times 10^{-12} cm^2/s$和$5 \times 10^{-13} cm^2/s$，在 FB2 钢复杂的合金体系中，溶质原子的扩散还会受到其他溶质原子以及晶体缺陷的影响，故此处引用的 Mo 和 Cr 在 γ-Fe 中的扩散系数为半定量数据。

奥氏体界面推进速率可以从 LSCM 的结果得到。图 12 为 FB2 钢在 5 ℃/s 加热速率下发生奥氏体相变时两个特定时刻的表面形貌，可见从 279.21 s 到 282.20 s 三秒钟的时间内，箭头所指区域的奥氏体的尺寸从 0 μm 增至 16.7 μm，所以可以认为奥氏体的界面推进速率$\dot{R} = 16.7/3\,\mu m/s = 5.57\,\mu m/s$。

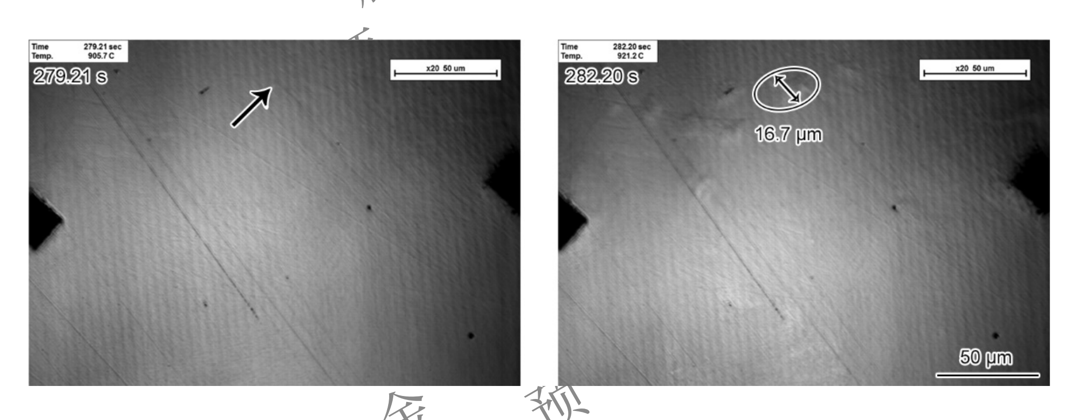


图 12 FB2 钢试样在加热过程中两个特定时刻的表面形貌

Fig.12 Morphology of FB2 specimen surface at two certain moments during heating process obtained by LSCM (The arrows and circle show the position where austenization took place)

对 Mo 和 Cr 原子来说，式（2）右侧项分别为$1\,\mu m/s$和$0.5\,\mu m/s$，可见满足式（2）描述的关系，这说明 FB2 钢在慢速加热条件下发生的扩散型相变是以原子短程扩散的方式完成的。根据 Apple[17]提出的观点，FB2 钢在相变过程中原子无法进行长程扩散可能是导致其在快速加热条件下发生切变型相变的原因。

根据 Shirane[9]的观点，B 元素是改变 9% Cr 马氏体耐热钢奥氏体化相变类型的唯一因素。对于含 B 量为 130×10^{-6} 的 9% Cr 马氏体耐热钢来说，其发生切变型相变的加热速率范围比 FB2 钢宽，当加热速率为 5 ℃/s 时其奥氏体化过程依旧以切变型相变的方式进行；P92 钢含 B 量约为 30×10^{-6}，其焊接 HAZ 的组织特点与常规马氏体耐热钢类似[22]，这说明 P92 钢在快速加热（100 ℃/s 甚至更高）条件下奥氏体化过程是扩散型的，故可以合理地推测 P92 钢在更低的加热速率下奥氏体化过程也是扩散型的。通过上述对比，结合 FB2 钢的奥氏体化过程与加热速率的关系，还可以得到：B 元素含量增加会降低马氏体耐热钢发生切变型奥氏体相变的临界加热速率，即提高 B 元素含量会使切变型奥氏体相变更容易发生。

众所周知[23]，溶质原子在基体原子中的扩散方式主要包括晶格扩散和短路扩散，后者主要指以晶体

缺陷作为扩散路径的扩散方式。溶质原子在晶体缺陷中的扩散速率要高出在基体晶格中扩散速率若干个数量级，因此短路扩散是溶质原子扩散的有效途径。

B 作为一种轻质原子，在晶界内吸附和位错吸附双重作用下向晶界聚集，形成偏聚[24]。Abe[25]在研究 B 对马氏体耐热钢组织稳定性的影响时发现 B 在晶界处的偏聚现象；Wang[26]在研究 B 对低碳贝氏体钢组织和性能的影响时也有类似的发现。由于马氏体板条界在本质上也属于晶体缺陷，所以 B 原子也可能在板条界处产生偏聚。基于上述结果，可以得到 B 原子在 FB2 马氏体耐热钢位错管道中聚集的示意图，如图 13a 所示。B 原子在这些位错管道中聚集会“阻塞”其它溶质原子的扩散通道，降低其扩散速率。加热速率过快时（如 100 ℃/s 甚至更高）位错管道中的 B 原子无法及时离开位错管道，阻碍了其它溶质原子（如 Mo 和 Cr）的扩散，导致奥氏体相变只能以切变方式进行；当加热速率降低到一定程度后（如 5 ℃/s 甚至更高），位错管道中的 B 原子有足够的时间离开位错管道（见图 13b），通畅的位错管道为溶质原子的扩散提供了“捷径”，奥氏体相变以原子扩散的方式完成。

上述模型虽然能够定性地解释 B 对 FB2 钢奥氏体相变类型的影响，但存在一些待完善之处：B 在马氏体板条界处的分布情况需进一步的实验研究，不同加热速率下 B 在 FB2 钢中的扩散能力尚需实验测定。

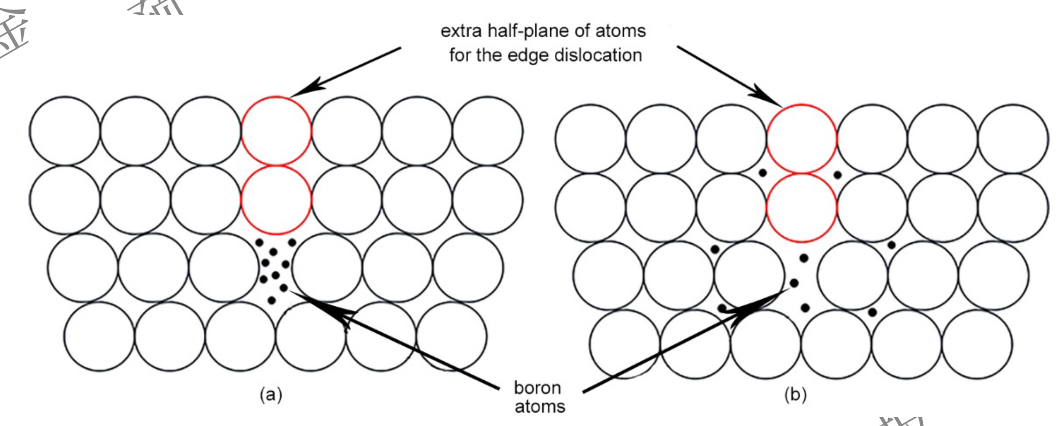


图 13 不同受热条件下 B 原子在晶格内部的分布情况示意图

Fig.13 Schematic for the distribution of boron atoms in the lattice under different thermal conditions, (a) is for the rapid heating or as received condition and (b) is for slow heating condition

4 结论

(1) FB2 马氏体耐热钢在快速加热（100 ℃/s）条件下奥氏体相变是切变型的。在正火区温度继续升温或者延长保温时间，切变形成的高位错密度的奥氏体会被位于板条界以及原奥氏体晶界处的球状奥氏体吞噬，形成低位错密度的奥氏体，原有母材中粗大的原奥氏体晶粒被大量细小的等轴晶取代。因此，在 FB2 钢焊接热影响区的正火区中原奥氏体晶粒尺寸与母材相当；过热区中的晶粒则显著细化。

(2) 借助高温 LSCM，直接证明了在慢速加热（5 ℃/s 和 1 ℃/s）条件下 FB2 钢的奥氏体相变是扩散型的。

(3) 提出 B 原子改变 FB2 钢奥氏体相变的机理模型，认为 B 原子在位错管道中的堆集阻碍了溶质原子在位错管道中的扩散，降低了其扩散速率，从而使得在快速加热条件下奥氏体化过程以切变方式完成，但该模型尚需进一步完善。

参考文献

[1] Lo K H, Shek C H, and Lai J K L. Recent developments in stainless steels [J]. Mater. Sci. Eng. R, 2009, 65: 39

[2] Fujita T. Current progress in advanced high Cr ferritic steels for high-temperature applications [J]. ISIJ Int., 1992, 32(2): 175

[3] Semba H, Abe F. Alloy design and creep strength of advanced 9%Cr USC boiler steels containing high concentration of boron [J]. Energy Mater., 2006, 1(4): 238

[4] Albert S K, Kondo M, Tabuchi M, et al. Improving the creep properties of 9Ce-3W-3Co-NbV steels and their weld joints by

the addition of boron [J]. Metall. Mater. Trans. A, 2005, 36A(2): 333

[5] Abe F, Tabuchi M, Tsukamoto S, et al. Microstructure evolution in HAZ and suppression of type Ⅳ fracture in advanced ferritic power plant steels [J]. Int. J. Pres. Ves. Pip., 2010, 87(11SI): 598

[6] Kondo M, Tabuchi M, Tsukamoto S, et al. Suppressing type Ⅳ failure via modification of heat affected zone microstructures using high boron content in 9Cr heat resistant steel weld joints [J]. Sci. Technol. Weld. Joi., 2006, 11(2): 216

[7] Abson D J, Rothwell J S. Review of type Ⅳ cracking of weldments in 9-12%Cr creep strength enhanced ferritic steels [J]. Int. Mater. Rev., 2013, 58(8): 437

[8] Francis J A, Mazur W, Bhadeshia H K D H. Type Ⅳ cracking in ferritic power plant steels [J]. Mater. Sci. Tech., 2006; 22(12): 1387

[9] Shirane T, Tsukamoto S, Tsuzaki K, et al. Ferrite to austenite reverse transformation process in B containing 9%Cr heat resistant steel HAZ [J]. Sci. Technol. Weld. Joi., 2009, 14(8): 698

[10] Das C R, Albert S K, Swaminathan J, et al. Transition of crack from type Ⅳ to type Ⅱ resulting from improved utilization of boron in the modified 9Cr-1Mo steel weldments [J]. Metall. Mater. Trans. A, 2012, 43(10): 3724

[11] Das C R, Bhaduri A K, Lakshmi S, et al. Influence of boron and nitrogen in microstructure and hardness of heat –affected zone of modified 9Cr-1Mo steel—Gleeble simulation study [J]. Weld World, 2015, 59(4): 513

[12] Mayr P. Evolution of microstructure and mechanical properties of the heat affected zone in B-containing 9%Cr chromium steels [D]. Graz: Graz University of Technology, 2006

[13] Kimmins S T, Gooch D J. Austenite memory effect in 1Cr-1Mo-0.75V (Ti, B) steel [J]. Met. Sci., 1983, 17(11): 519

[14] Cai Q G, Zhu J, He C Z. Aging structure of maraging steel [J]. Acta. Phys. Sin-Ch Ed., 1974, 23(3): 178
(蔡其巩, 朱静, 何崇智. 马氏体时效钢的时效结构[J]. 物理学报, 1974, 23(3): 178)

[15] Kessler H, Pitsch W. On the nature of martensite to austenite reverse transformation [J]. Acta. Metall. Mater., 1967, 15(2): 401

[16] Banerjee B R, Hauser J J, Capenos J M. Role of cobalt in the marage-type alloy matrix [J]. Met. Sci., 1968, 2(1): 76

[17] Apple C A, Krauss G. The effect of heating rate on the martensite to austenite transformation in Fe-Ni-C alloys [J]. Acta. Metall. Mater., 1972, 20(7): 849

[18] Lee S, Park Y, Lee Y. Reverse transformation mechanism of martensite to austenite in a metastable austenitic alloy [J]. Mat. Sci. Eng. A, 2009, 515: 32

[19] Liu Z C. Martensite Transformation [M]. Beijing: Science Press, 2012: 25
(刘宗昌. 马氏体相变. 北京: 科学出版社, 2012: 25)

[20] Karlyn D A, Cahn J W, Cohen M. The massive transformation in copper-zinc alloys [J]. The Selected Works of John W. Cahn, 1969; 245(197): 237

[21] Dayananda M A. Diffusion in ternary alloys [J]. Diffusion in Solid Metals and Alloys, 1990, 26: 372.

[22] Zhao L, Jing H Y, Xu L Y, et al. Investigation on mechanism of type Ⅳ cracking in P92 steel at 650 ℃ [J]. J. Mater. Res., 2011, 26(07): 934

[23] Abe F, Kern T-U, Viswanathan R. Creep-Resistant Steels [M]. New York Washington DC: CRC Press, 2008: 243

[24] Zhou Z F, Zhang W Y. Welding Metallurgy and Metal Weldability [M]. Beijing: China Machine Press, 1988: 207
(周振丰, 张文钺. 焊接冶金与金属焊接性. 北京: 机械工业出版社, 1988: 207)

[25] Abe F. Effect of boron on microstructure and creep strength of advanced ferritic power plant steels [J]. Procedia Eng., 2011, 10: 94

[26] Wang X M, He X L. Effect of boron addition on structure and properties of low carbon bainitic steels [J]. ISIJ Int., 2002, 42: S38